

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L16 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1980-38414C [22] WPIDS
TI Desulphurising of gases - by combustion with air in fluidised bed of
limestone and coal.
DC E36 H09 J01
IN MENGIS, W
PA (RUHL) RUHRKOHLE AG
CYC 1
PI DE 2848966 A 19800522 (198022)* <--
PRAI DE 1978-2848966 19781111
IC C10K001-30

L16 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1980-38414C [22] WPIDS
AB DE 2848966 A UPAB: 19930902
Gas mixts. contg. H₂S are desulphurised by blowing with air through a
fluidised combustion bed contg. CaCO₃ particles. Used for treatment of
coke oven gases, esp. disposal of wash water, used to remove H₂S and NH₃
from the gas, in place of wet catalysis or Claus processes.
Plant and energy costs are much reduced. Chemical energy of H₂S can
be recovered as steam or electrical energy. The fluidised bed temp. of
800-950 degrees C. is well below usual combustion temps. and eliminates
the problem of nitrogen oxide formation. The only waste prods. are CaSO₄
and ash.

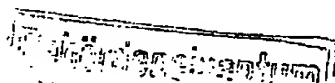
51 Int. Cl. 3 - Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 10 K 1/30

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 48 966 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 48 966

21

Aktenzeichen: P 28 48 966.9

22

Anmeldetag: 11. 11. 78

23

Offenlegungstag: 22. 5. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Verfahren zur Entschwefelung von Gasen

71

Anmelder: Ruhrkohle AG, 4300 Essen

72

Erfinder: Mengis, Wolfgang, Dipl.-Ing., 4300 Essen

DE 28 48 966 A 1

1. Verfahren zur Entschwefelung von H_2S -haltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase in das Wirbelbett einer mit einem Kalkzuschlag betriebenen Wirbelschichtfeuerung geblasen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase unter vorheriger Vermengung mit der Verbrennungsluft und/oder separat von der Verbrennungsluft in das Wirbelbett geleitet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsluft als Stripppgas zur Exsorption verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirbelschichtfeuerung einer Kreislaufwäsche nachgeschaltet ist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Anwendung auf Koksofengas.

30. Oktober 1978

- 2 -

2848968

Verfahren zur Entschwefelung von Gasen

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung von H_2S -haltigen Gasen.

Schwefelwasserstoff ist in unterschiedlichen Konzentrationen Bestandteil des Erdgases, H_2S bildet sich bei der Aufarbeitung des Rohöls in den Raffinerien als auch bei der Veredelung von Kohle durch Verkokung, Schwelung, Vergasung sowie Verflüssigung.

Die Kokereien verarbeiten Steinkohle, die in der Bundesrepublik Deutschland etwa einen Schwefelgehalt von 1 % hat. Rund 70 % dieser Schwefelmenge verbleibt im Koks. Der Rest geht überwiegend in das Koksofengas, wo er zu etwa 95 % als Schwefelwasserstoff vorliegt. Das Koksgas enthält damit 6 bis 7 g H_2S /cbm. H_2S ist außerordentlich umweltschädlich. Es gibt eine Vielzahl von Verfahren zur Entschwefelung des Koksgases mit einer mehr oder weniger vollständigen Entfernung des Schwefelwasserstoffes. Das am meisten angewandte Verfahren ist die Ammoniak-Schwefelwasserstoff (AS)-Kreislaufwäsche, bei der Schwefelwasserstoff mittels des im Koksofengas enthaltenen Ammoniaks ausgewaschen wird. Die Anwendung dieses Verfahrens bietet die Möglichkeit, die heute immer mehr erhobene Forderung nach verminderter Schwefelwasserstoff-Emission zu erfüllen.

Aus der Ammoniak-Schwefelwasserstoff (AS)-Kreislaufwäsche fallen Abwasser und $NH_3 - H_2S$ Brüden an.

Üblicherweise werden die anfallenden Brüden verbrannt und Schwefelsäure mit einem Massengehalt von beispielsweise 96 % erzeugt. Die Verbrennung, die auch als Ammoniakverbrennung bezeichnet wird, und die Erzeugung von Schwefelsäure erfordern einen erheblichen technischen Aufwand, zu dem Pumpen, Verbrennungsöfen, Abhitzekessel, Gaskühler, Gasfilter, Gastrockner, Kontaktturm, Absorber usw. gehören.

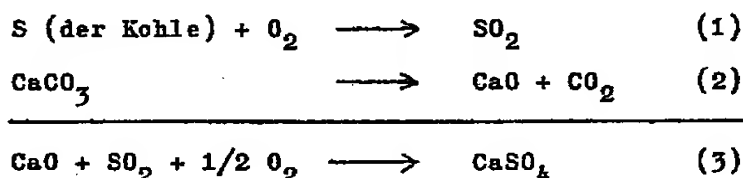
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde den Anlagenaufwand für eine Gasentschwefelung erheblich zu verringern. Das wird durch eine mit einem Kohle-Kalkstein-Gemisch beschichtete Wirbelschichtfeuerung erreicht, in die das schwefelhaltige Gas geleitet wird.

Eine Wirbelschichtfeuerung unterscheidet sich von einer Festbettfeuerung im wesentlichen durch die Größe und die Bewegung der Feststoffteilchen des Verbrennungsstoffes. Während im Festbett im allgemeinen ein klassierter, grobkörniger Einsatzstoff Verwendung findet, der sich relativ wenig bewegt, finden in der Wirbelschichtfeuerung feinkörnige Einsatzstoffe Verwendung, die sich ständig in turbulenter Bewegung befinden.

Die Wirbelschicht ist durch die Überführung einer Schicht von festem körnigen Material durch einen aufsteigenden Gasstrom (Flüssigkeitsstrom) in den Zustand der Suspension gekennzeichnet, wobei jedoch mit dem fluidisierenden Mittel keine Feststoffteilchen ausgetragen werden dürfen. Dies wird erreicht, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des fluidisierenden Mittels unterhalb der Fallgeschwindigkeit der Feststoffteilchen liegt. Bei sehr geringer Strömungsgeschwindigkeit bleiben die festen Teilchen gegeneinander in Ruhe. Das ist bei der Festbettvergasung der Fall. Übersteigt die Strömungsgeschwindigkeit die Fallgeschwindigkeit der einzelnen Teilchen, so werden diese vom

fluidisierenden Mittel mitgenommen und ausgetragen. Es liegt dann eine Flugstaubwolke vor. Die Grenzggeschwindigkeiten, innerhalb deren die Wirbelschicht existiert, sind abhängig von der Dichte, Kornform und der Korngrößenverteilung des Einsatzstoffes sowie von der Dichte und der Zähigkeit des fluidisierenden Mittels.

Innerhalb der Wirbelschicht entsteht in Folge der freien Bewegung aller Teilchen des Einsatzstoffes eine intensive Berührung mit dem Vergasungsmittel. Diese intensive Berührung macht es möglich, daß der in der Kohle selbst enthaltene Schwefel durch folgenden Reaktionsablauf eingebunden wird:



Der entstehende Gips wird zusammen mit der Asche aus der Wirbelschicht abgezogen. Das Gemisch aus Asche und Gips kann als Baustoff Verwendung finden.

Wird nun ein schwefelwasserstoffhaltiges Gas in die Wirbelschicht geleitet, so wird H_2S oxidiert:



Das entstehende SO_2 wird dann nach Glg. (3) ebenfalls in Gips umgewandelt. Der Entschwefelungsgrad ist eine Funktion des molaren Verhältnisses Ca/S . Bei einem Verhältnis von 2 können Entschwefelungsgrade von 80 % erwartet werden.

In weiterer Ausbildung der Erfindung tritt die erfindungsgemäße Wirbelschichtfeuerung an die Stelle des Desorptions-

teiles der Ammoniak-Schwefelwasserstoff (AS)-Kreislaufwäsche. Die Kreislaufwäsche besteht vereinfacht gesehen aus einem Absorptionsteil und einem Desorptionsteil. Absorptionsmittel ist dabei Wasser, das in einem Wäscher zum Einsatz gelangt und H_2S und NH_3 , also Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus z.B. zu reinigendem Koks- ofengas herauswäscht.

Die Desorption erfolgt mit der für die Wirbelschichtfeuerung bestimmten Verbrennungsluft. Dabei wird die Luft zum Strippgas. D.h. die Verbrennungsluft wird im Gegenstrom mit dem Austrittswasser des Wäschers zusammengeführt. Das Austrittswasser des Wäschers ist mit H_2S und NH_3 beladen und gibt den Schwefelwasserstoff und das Ammoniak an die vorbeistreichende Verbrennungsluft ab, die dann der Wirbelschichtfeuerung zugeführt, wo sie mit der eingesetzten Kohle und dem als Zuschlag beigelegten Kalkstein reagiert. Aus dieser Reaktion resultieren Dampf, der einer beliebigen Verwendung zugeführt wird, und ein Asche-Gips-Gemisch.

Während bei dem bisherigen Desorptionsteil einer Ammoniak-Schwefelwasserstoff (AS)-Kreislaufwäsche zusätzlich Prozeßdampf gebraucht wird, wird bei der erfindungsgemäßen Desorption mittels einer Wirbelschichtfeuerung Prozeßdampf frei. Allein die Dampfeinsparung beträgt gegenüber einer bekannten Desorptionsanlage 14,5 t/h.

Teilweise kann die erfindungsgemäße Wirbelschichtfeuerung auch im Anschluß an eine herkömmliche Desorption in eine Ammoniak-Schwefelwasserstoff (AS)-Kreislaufwäsche zum Einsatz gelangen. Dann werden die aus der Kreislaufwäsche austretenden NH_3 - H_2S Brüden zusammen mit der Verbrennungsluft in die Wirbelschichtfeuerung

geblasen. Einsatzgut ist wiederum Kohle mit einem Zuschlag von gemahlenem Kalkstein. Die Produkte sind wie im vorgehenden Fall Dampf bzw. Asche und Gips.

Gegenüber der oben dargelegten herkömmlichen Erzeugung von Schwefelsäure bzw. Erzeugung von Schwefelsäure durch sog. Naßkatalyse und auch gegenüber einer Schwefelgewinnung in einer Claus-Anlage werden durch Verringerung des Anlagenaufwandes erhebliche Kosten eingespart. Ferner werden Betriebskosten eingespart, denn die Teilanlagen zur Aufbereitung der H_2S -haltigen Gase sind - wie oben beim Dampf bereits dargelegt - Energiekonsumenten. Schließlich wird durch Verbrennung im Wirbelschicht noch die chemischgebundene Energie des H_2S gewonnen, so daß sich die Energiebilanz noch weiter verbessert. Im übrigen ist die Entschwefelung mit einer Wirbelschichtfeuerung wesentlich umweltfreundlicher als die herkömmliche Entschwefelung mit einer Naßkatalyse oder einer Claus-Anlage, weil die Temperatur der Wirbelschichtfeuerung mit $800 - 950^\circ C$ sehr viel niedriger als die für die herkömmlichen Verfahrensweisen notwendige Verbrennungstemperatur ist. Bei niedriger Verbrennungstemperatur stellt sich das Problem der Stickoxidbildung (NO_x) in nur noch vernachlässigbar geringem Umfang bzw. gar nicht mehr.

Figur 1 ein Fließschema einer herkömmlichen Entschwefelungsanlage mit Ammoniak-Schwefelwasserstoff (AS)-Kreislaufwäsche und Naßkatalyse bzw. Rectisol-Wäsche und Claus-Anlage.

Figur 2 und 3 Einzelheiten der herkömmlichen Ammoniak-Schwefelwasserstoff-Kreislaufwäsche mit anschließender Naßkatalyse.

Figur 4 eine erfindungsgemäße Entschwefelung mit einer Wirbelschichtfeuerung im Fließschema.

Figur 5 und 6 zwei erfindungsgemäße Abwandlungen einer AS-Kreislaufwäsche mit NaSkatalyse.

Nach Figur 1 entsteht bei der Aufarbeitung, Umwandlung und Veredelung von fossilen Rohstoffen ein schwefelwasserstoffhaltiges Gas. Die für diese Prozesse erforderliche Energie wird durch Verbrennung entschwefelter Produkte in Form von Dampf und elektrischer Energie bereitgestellt.

Neben bestimmten Produkten entsteht ein H_2S -haltiges Rohgas (Reichgas), das aus Gründen des Umweltschutzes gereinigt werden muß. Zwei Beispiele aus der Vielzahl technisch erprobter Gasreinigungsverfahren sind die Ammoniak-Schwefelwasserstoff (AS)-Kreislaufwäsche (in Kokereien gebräuchlich) und die Rectisol-Wäsche. Aus der Gasreinigung ergibt sich ein Reingas, das mit den anderen Produkten des Verfahrens beliebiger Verwendung zugeführt wird.

Das H_2S -Reichgas muß in einem weiteren Verfahren aufgearbeitet werden. Im Anschluß an die AS-Kreislaufwäsche folgt die NaSkatalyse, das H_2S -Reichgas aus der Rectisol-Wäsche kann der Claus-Anlage zugeführt werden. Die NaSkatalyse erzeugt Schwefelsäure (H_2SO_4), die Claus-Anlage elementaren Schwefel.

Bei der Veredelung von Kohle in den Kokereien wird Steinkohle mit einem Schwefelgehalt von rund 1 % eingesetzt. Etwa 70 % dieser Schwefelmenge verbleibt im Koks. Der Rest geht überwiegend in das Koksofengas, wo er zu etwa 95 % als Schwefelwasserstoff vorliegt. Das

Koksgas enthält damit 6 bis 7 g H_2S /cbm. Das in die Gasreinigungsanlage gelangende Koksofengas wird zunächst mit Kreislaufwasser mit einem Ammoniakgehalt von 23 bis 25 g/l in Kurzzeitwäschern 1 behandelt. Der Schwefelwasserstoff wird in diesen Wäschern 1 zu etwa 85 - 90 % absorbiert. Der Gehalt an H_2S im Austrittsgas liegt dabei nicht über 1,5 g/m³ (Norm-Vol.).

Im Sumpf des Kurzzeitwäschers 1 fällt ein angereichertes Ammoniakwasser mit 20 bis 22 g NH_3 /l, rd. 7 g H_2S /l und rd. 13 g CO_2 /l an. Dieses Wasser wird in einen Entsäurer 2 gepumpt. Der Entsäurer 2 befreit das angereicherte Ammoniakwasser weitgehend von dem aufgenommenen Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und Cyanwasserstoff. Bei sehr weitgehender Auswaschung des Schwefelwasserstoffs von mehr als 90 % wird ein Teilstrom dieses ammoniakhaltigen Waschwassers ohne Kühlung mit 40 bis 60° C in verschiedenen Stufen 3 des Kurzzeitwäschers 1 eingedüst.

Durch Entgasung vom Ammoniak aus der Waschflüssigkeit in einem Abtreiber 4 erreicht man eine günstige Auswaschung bis auf 0,5 bis 0,7 g H_2S /m³. In diesem Fall der teilweise ungekühlten Aufgabe des Waschwassers ist die dadurch bedingte Erwärmung des Gases vor der Ammoniakwäsche durch eine Zwischenkühlung auszugleichen.

Das Ammoniak wird mit enthärtetem Frischwasser in der nachgeschalteten Waschstufe 5 entfernt. Das im Sumpf dieser Apparate anfallende Washwasser enthält etwa 8 bis 10 g NH_3 /l und wird nach Kühlung ebenfalls dem Kurzzeitwäscher 1 zugeführt. Dieses Washwasser gelangt zusammen mit dem Kreislaufwasser in den Entsäurer 2. Die aus dem Abfluß des NH_3 -Wasser-Abtreibers 4 abzuführenden Wassermengen, außer dem Kreislaufwasser, entsprechen den aus der Kokerei abzuschleusenden Mengen, wie dem Kohlewasser, dem als Wasch-

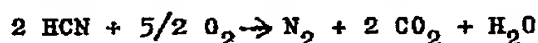
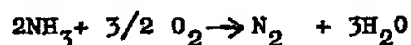
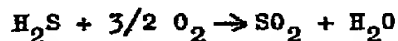
2848986

wasser zugeführten Frischwasser sowie kondensiertem Wasserdampf und werden dem Abtreiber 4 zugeleitet.

Der Destillationsdampf geht ausschließlich zum Abtreiber 4. Für die Entsäuerung werden die Dämpfe am Kopf und im Mittelteil des Abtreibers 4 entnommen und der Entsäuerungskolonne an verschiedenen Stellen zugeführt.

Am Kopf des Entsäurers 2 fallen $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S}$ Brüden mit einer Temperatur von 65 bis 80 °C an.

Nach Figur 3 werden diese Brüden einer NaBkatalyse zugeführt. Die Brüden gelangen zunächst in einen Verbrennungsofen 6. Dort verbrennen sie in oxidierender Flamme nach folgenden Gleichungen:



Der Verbrennungsofen 6 wird mit einer Temperatur von rund 1 050 °C betrieben. In einem nachgeschalteten Abhitzekessel 7 werden die Verbrennungsgase bis auf 300 bis 350° C gekühlt. Der dabei erzeugte Dampf von 40 bar Überdruck findet als Prozeßdampf Verwendung.

Zur Regelung der Temperatur des Verbrennungsofens 6 kann ein Teil der gekühlten Verbrennungsgase in den Verbrennungsofen 6 zurückgeführt werden. Das dient der Steuerung nachteiliger Nebenreaktionen wie beispielsweise der Bildung von Schwefeltrioxid.

Im Abhitzekessel 7 ist ein Gaskühler 8 nachgeschaltet, in dem das Prozeßgas bei gleichzeitiger Kondensation des bei Erzeugung von 96 %iger Schwefelsäure überschüssigen Wassers auf 25 bis 30 °C abgekühlt wird. Das aus dem Gaskühler 8 ablaufende Kondensat macht etwa 26 l/1000 m³ Koksgas aus und kann

nicht in den Verfahrensgang zurückgeführt werden. Es enthält 10 bis 12 g $\text{SO}_3/1$ sowie 0,2 bis 0,5 g $\text{SO}_2/1$. Das Kondensat wird durch Vermischung mit dem ablaufenden Abtreiberwasser, das noch geringe Mengen an freiem Ammoniak enthält, neutralisiert. Das gekühlte Rauchgas wird mittels Filterkerzen in einem Gasfilter 9 von mitgerissenen Wassertröpfchen und Nebeln befreit. In einem nachgeschalteten Gastrockner 10 wird das Gas durch Berieselung mit 96 %iger Schwefelsäure getrocknet. Danach gelangt das getrocknete Gas in einen Kontakturm 11. Auf dem Wege in den Kontakturm 11 wird das Gas durch Ansnutzung eines Teils der Wärme des Reaktionsgases am Austritt des Kontakturmes sowie der Reaktionswärme nach den ersten und zweiten Katalysatorböden in Gaswärmetauschern auf die notwendige Reaktionstemperatur gebracht. Im Kontakturm 11 wandelt sich das Schwefeldioxid zu 98 % in Schwefeltrioxid um. Dem Kontakturm 11 und den Wärmetauschern ist ein Absorber 12 nachgeschaltet, in dem die Kühlung und Absorption von Schwefeltrioxid abläuft.

Die aus dem Absorber 12 austretenden Gase werden über ein Abgasfilter in einen Kamin von rund 80 m Höhe geleitet und gelangen mit etwa 50°C ins Freie. Die Kreislauksäure wird gekühlt und teils zur Absorption, teils zur Trocknung verwendet, bevor die Produktionsmenge abgezweigt wird.

Nach Figur 4 wird das bei der Gasreinigung anfallende H_2S - Reichgas nach der Erfindung nicht einer Naßkatalyse bzw. einer Claus-Anlage zugeführt, sondern in eine Wirbelschichtfeuerung geleitet und dort zusammen mit Kohle und Kalkstein verbrannt. Dieser Prozeß erfüllt somit zwei Aufgaben gleichzeitig. Zum einen erzeugt die Wirbelschichtfeuerung die erforderliche Hilfsenergie (Strom und Dampf) um die fossilen Rohstoffe aufzuarbeiten, umzuwandeln und zu veredeln, zum anderen übernimmt die Wirbelschichtfeuerung die Funktion, den in H_2S gebundenen Schwefel umweltfreundlich in Form von CaSO_4 (Gips) einzubinden. Gips wird zusammen mit der Asche aus der Wirbelschicht abgezogen.

Im einzelnen kann dieser Lösungsvorschlag bei den Anlagen nach Figur 2 und 3 dadurch konkretisiert werden, daß das aus dem Kurzzeitwäscher 1 austretende H_2S , NH_3 - Gemisch im Gegenstrom mit der Verbrennungsluft für eine Wirbelschichtfeuerung mit Kalkzuschlag im Einsatzgut in Berührung gebracht wird (Figur 5).

Ferner können nach Figur 6 die aus dem Entsäurer der Kreislaufwäsche austretenden NH_3 - H_2S Brüden einer Wirbelschichtfeuerung zugeführt werden, die mit Verbrennungsluft und einem Zuschlag von Kalkstein zum Einsatzgut Kohle betrieben wird.

Nach Figur 5 gelangt das aus dem Sumpf des Kurzzeitwäschers 1 abgezogene H_2S und NH_3 beladene Wasser in eine Desorptionskammer 22, die von Luft durchströmt wird. Die Luft wirkt als Strippgas. Es nimmt den H_2S und NH_3 Anteil des durchströmenden Wassers auf, so daß unschädliches Abwasser die Desorptionskammer 22 verläßt.

Die H_2S -und NH_3 - beladene Luft bildet nach entsprechender Einleitung in die Wirbelschichtfeuerung 23 dort ein Wirbelbett für das Einsatzgut Kohle. Die Kohle hat eine feingemahlene Form und ist mit feingemahlenem Kalkstein versetzt.

Aus der Wirbelschichtfeuerung fällt Asche und $CaSO_4$ an. Gleichzeitig wird Dampf erzeugt, der als Prozeßdampf Verwendung finden kann.

Der Einsatz von Luft als Strippgas ist nach dem derzeitigen Stand der Technik die billigste Desorption.

In Figur 6 ist die Wirbelschichtfeuerung mit 24 bezeichnet. Als Feuerungsgut dient wiederum feingemahlene Kohle mit einem Zuschlag von Kalkstein. Die aus dem Entsäurer 2 aus-

tretenden NH_3 - H_2S Brüden werden gemeinsam mit der zur Verbrennung notwendigen Luft eingeführt. Das Ergebnis ist das gleiche wie nach Figur 5. Es wird Dampf erzeugt und es fällt Asche und CaSO_4 an, so daß der Schwefel gebunden wird.

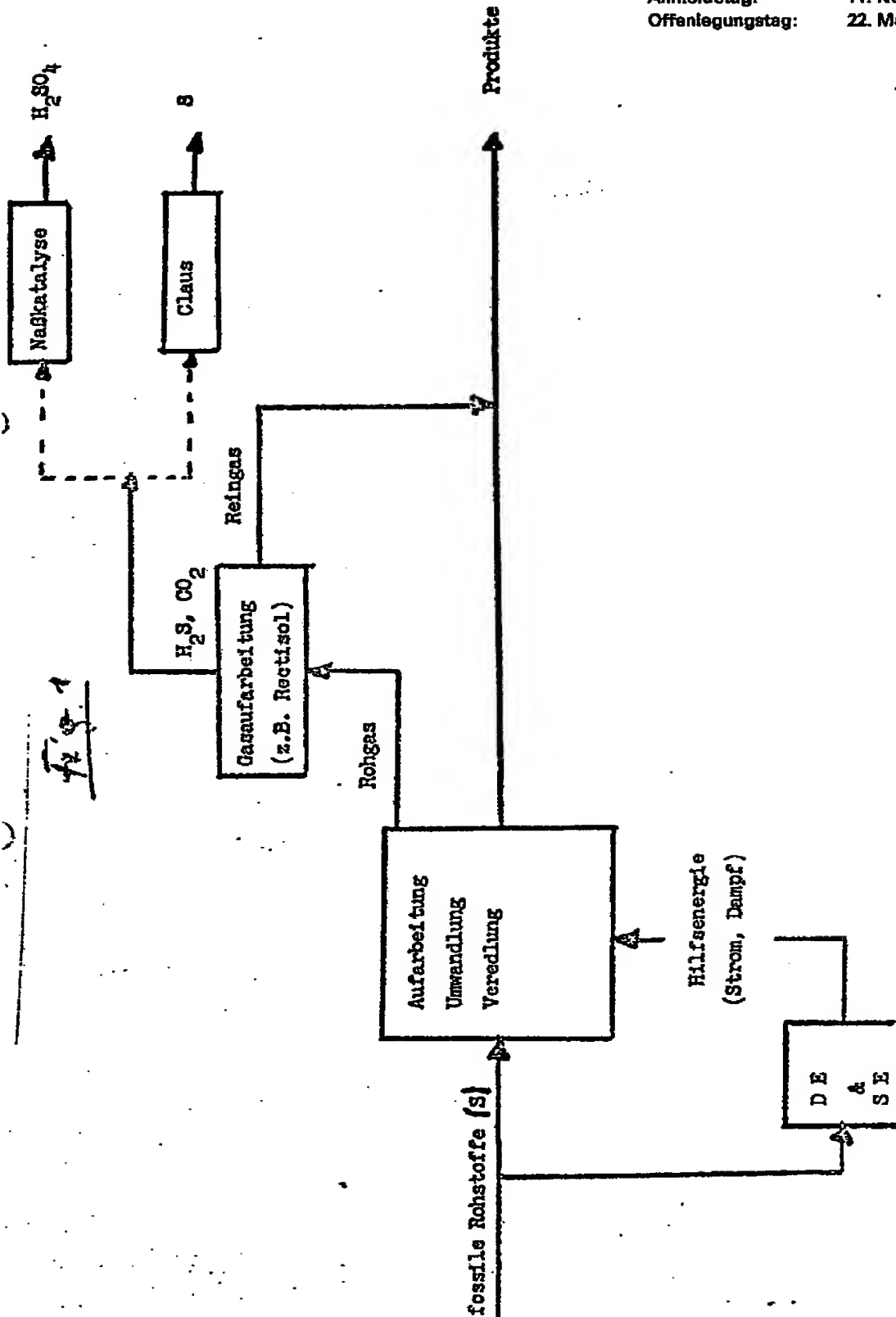
-13-
Leerseite

- 19 -

2848966

Nummer:
Int. Cl. 2:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

28 48 966
C 10 K 1/30
11. November 1978
22. Mai 1980



030021/0289

ORIGINAL INSPECTED

2848966

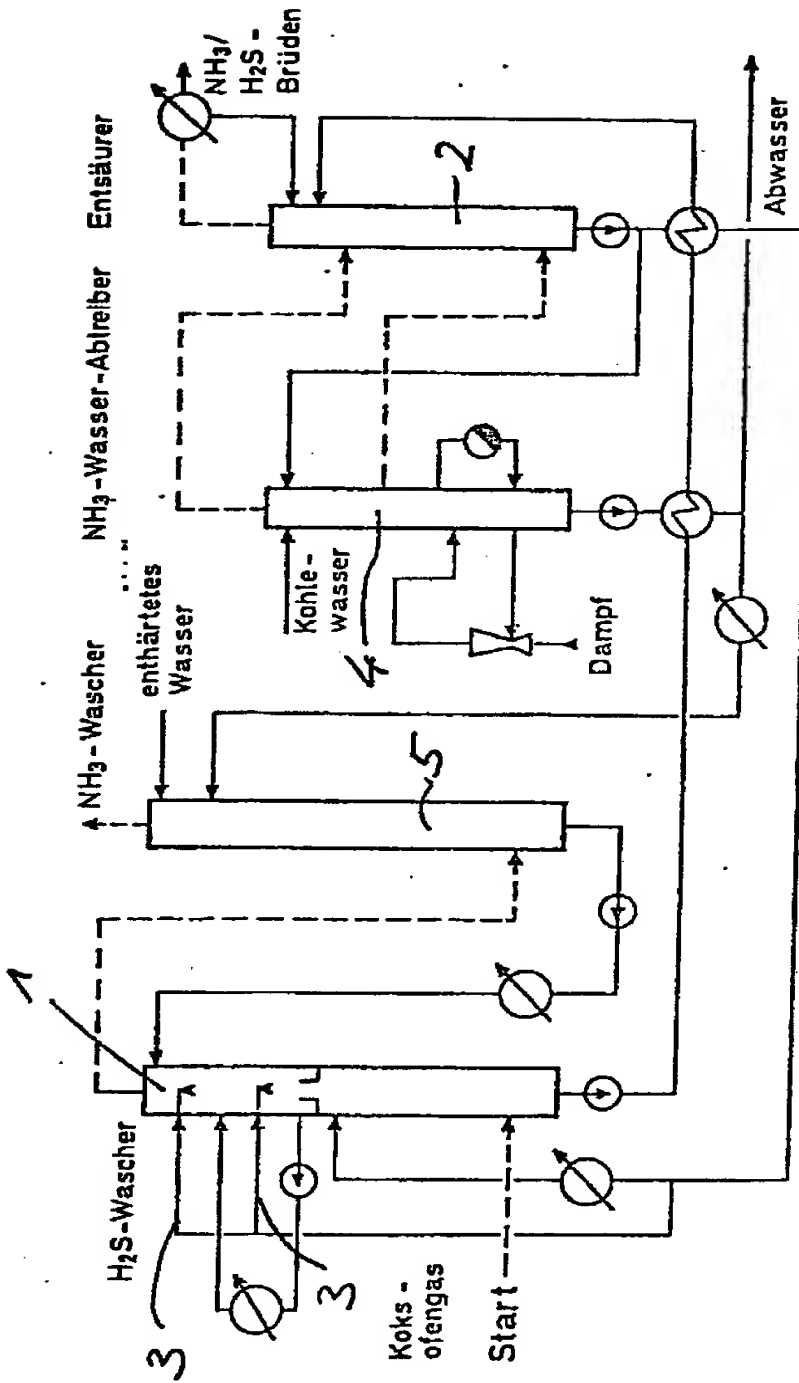


Fig. 2

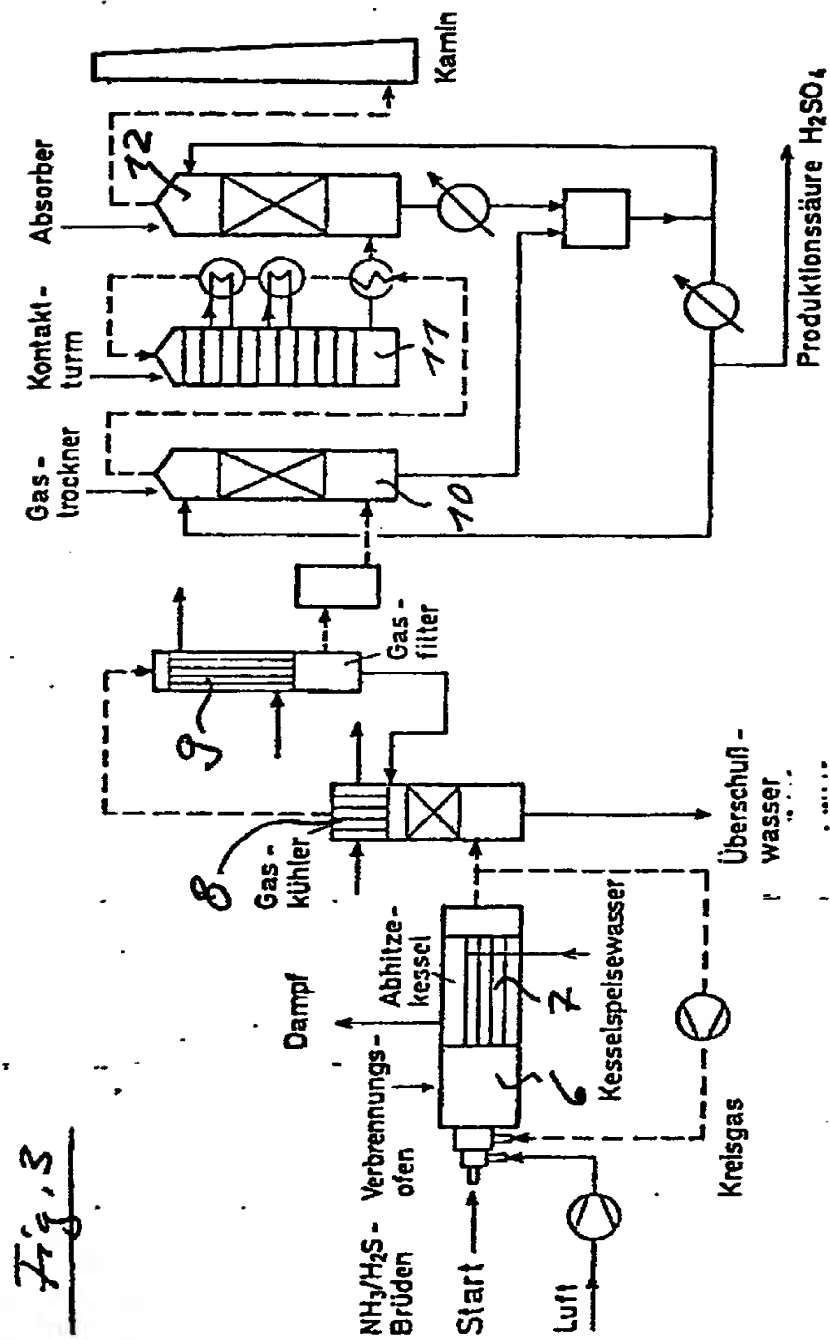
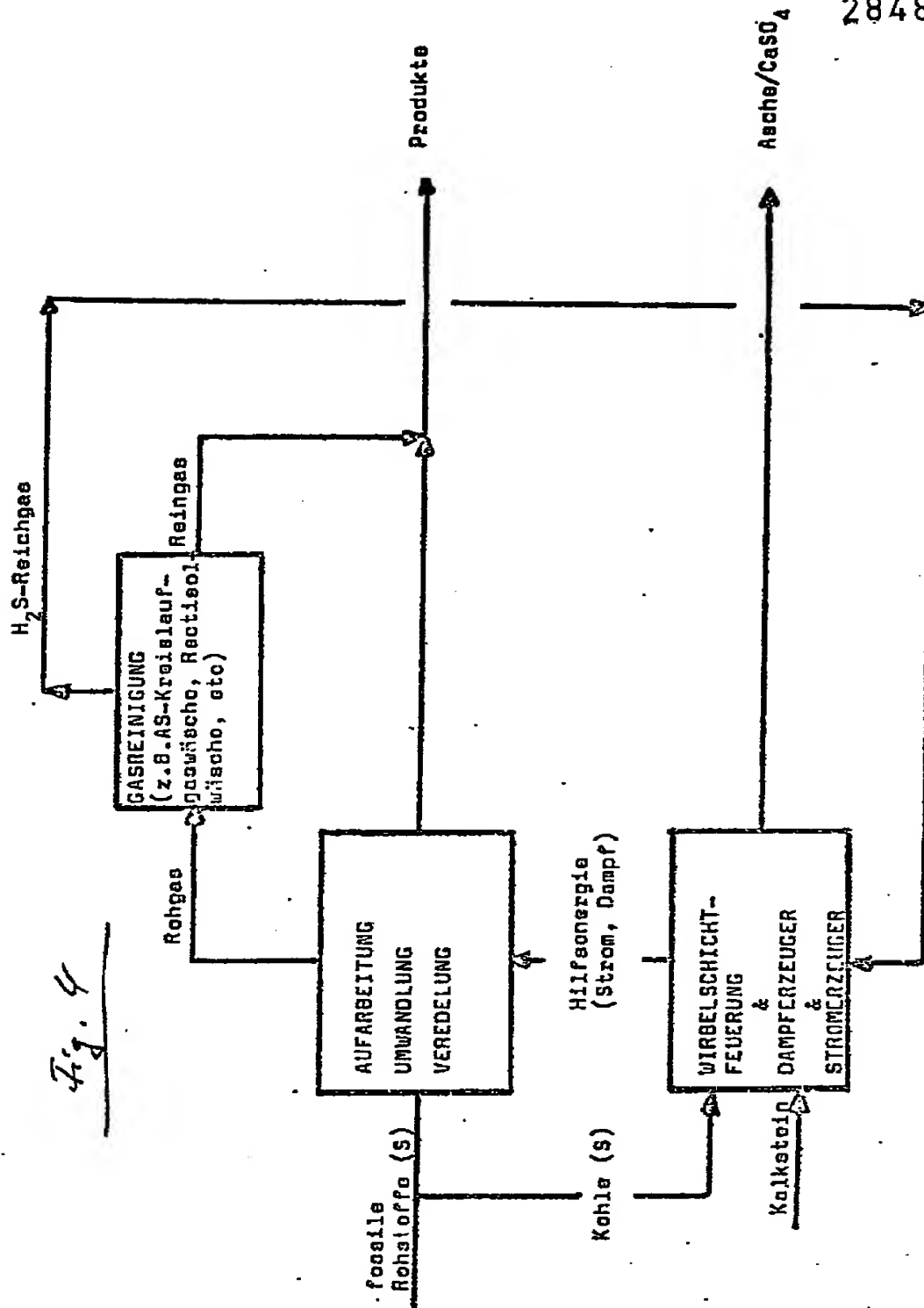


Fig. 3

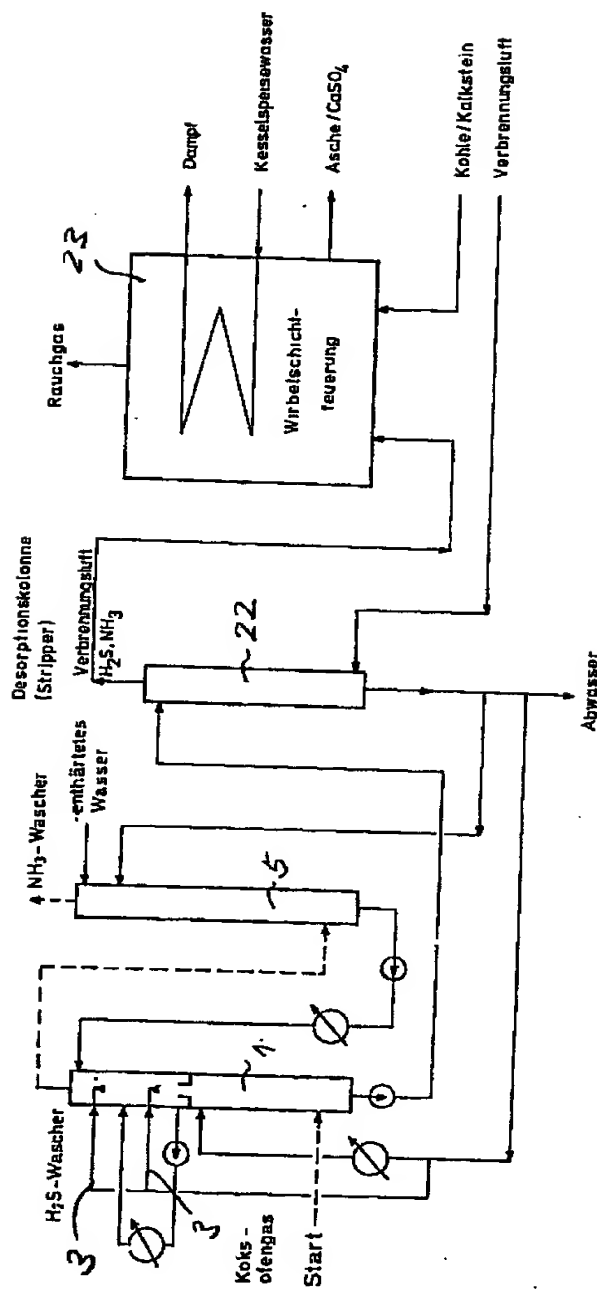


: 17 .

2848966

NACHGERICHT

Fig. 5



030021/0289

